

บทที่ 18

วิธีการแยก

(Separation Methods)

18. วิธีการแยก

18.1 บทนำ

การวิเคราะห์ทางเคมีจะรวมชนิดต่างๆ ของการวัด เช่น การชั่งน้ำหนักและการวัดค่า การดูดกลืน หรือ การนำไฟฟ้าโดยการใช้เครื่องมือ มีวิธีการวิเคราะห์จำนวนน้อยที่ต้องการวัดเพื่อหาองค์ประกอบซึ่งสามารถทำได้โดยตรงในขณะที่มีสารอื่นเจือปนอยู่ เนื่องจากวิธีเหล่านี้มีความจำเพาะเจาะจงสูง อย่างไรก็ตาม ในกรณีส่วนใหญ่ในทางปฏิบัติการวัดหาชนิด หรือปริมาณองค์ประกอบของสารที่สนใจจะถูกบด บ้างหรือรบกวนโดยสารอื่นๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่าง ดังนั้น ขั้นตอนการแยกเอาสิ่งเจือปนออกจึงจำเป็นต้องนำมาใช้ก่อนทำการวัด

ในขั้นตอนของการแยกนั้น อาจจะทำโดยแยกเอาตัวรบกวนออกไป หรือเอาสารที่สนใจออกจากเมทริกซ์อื่นๆ ในการแยกที่ประสบความสำเร็จ สารต่างๆ ที่จะถูกแยกต้องมีความแตกต่างในสมบัติทางเคมีหรือฟิสิกส์ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของวิธีการแยก ในการแยกไม่จำเป็นต้องแยกเอาสิ่งเจือปนออกไปได้ทั้งหมด ขอบเขตของการแยกที่ต้องการในแต่ละกรณีขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ อย่างด้วยกัน เช่น วิธีการวัดที่เลือก ธรรมชาติ และปริมาณของตัวอย่าง วิธีการแยกที่สำคัญ เช่น การทำให้ตกตะกอน (Precipitation) การสกัด (Extraction) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) การกลั่น (Distillation) การเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า (Electrodeposition) และวิธีโครมาโทกราฟีต่างๆ (Chromatography)

18.2. สัมประสิทธิ์การเอากลับคืนและสัมประสิทธิ์ของการแยก

(Recovery coefficient and separation coefficient)

ในเทคนิคการแยกทางเคมีวิเคราะห์ใดๆ โดยมากเราจะสนใจความสมบูรณ์ของการเอากลับคืนของสารที่สนใจจากตัวอย่างและในขอบเขตของการแยกสารที่สนใจ (X) ออกจากองค์ประกอบอื่นๆ ในตัวอย่าง ความสมบูรณ์ของการเอากลับคืนของสาร X จะแสดงในเทอมของสัมประสิทธิ์การเอากลับคืน (Recovery coefficient, R_A) ซึ่งกำหนดว่าคือ

$$R_x = \frac{Q_x}{(Q_x)_0} \quad (18.1)$$

เมื่อ Q_x คือปริมาณขององค์ประกอบ X ที่เอากลับคืนมา
และ $(Q_x)_0$ คือปริมาณของ X ตอนเริ่มต้นในตัวอย่าง

ขนาดของการแยกของสององค์ประกอบ A และ B จะกำหนดในเทอมของสัมประสิทธิ์การแยก(separation coefficient, $S_{B/A}$)ซึ่งกำหนดโดย

$$S_{B/A} = \frac{Q_B / Q_A}{(Q_B)_0 / (Q_A)_0} = \frac{R_A}{R_B} \quad (18.2)$$

เมื่อ Q_A และ Q_B คือปริมาณของสาร A และ B ที่เอากลับคืน
 $(Q_A)_0$ และ $(Q_B)_0$ คือปริมาณของสาร A และ B ตอนเริ่มต้นในตัวอย่าง

ถ้า $R_A = 1$ ซึ่งจะเป็นกรณีปกติในการหาปริมาณวิเคราะห์ สมการ (18.2) จะทำให้ง่ายเป็น

$$S_{B/A} \approx \frac{Q_B}{(Q_B)_0} = R_B \quad (18.3)$$

18.3. ความผิดพลาดที่เป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการแยก

(Errors resulting from the separation process)

ในระหว่างการแยกองค์ประกอบ A ออกจากองค์ประกอบที่ไม่ต้องการ B การนำเอากลับคืนของ A ไม่สมบูรณ์จะทำให้เกิดความผิดพลาดทางลบ ในขณะที่ความผิดพลาดที่เกิดเนื่องจากการแยกเอา B ออกไม่สมบูรณ์ อาจจะทำให้เกิดความผิดพลาดทางลบหรือทางบวก ขึ้นอยู่กับ B เพิ่มหรือลดค่าของการวัดพารามิเตอร์ X (X อาจจะเป็นน้ำหนักของตะกอน, อัตราของปฏิกิริยา ความเข้มข้นของกระแสที่แพร่ ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว เป็นต้น) เพื่อให้เข้าใจค่าของความผิดพลาดเหล่านี้ได้ดีขึ้น เราจะต้องสมมติว่า การวิเคราะห์ที่อยู่บนมาตรฐานของการวัดของพารามิเตอร์ X ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปริมาณ Q_A และ Q_B ที่มีอยู่ในสารละลายหลังจากการแยก เราจะได้

$$X_A = k_A Q_A \quad (18.4)$$

$$X_B = k_B Q_B \quad (18.5)$$

เมื่อ k_A และ k_B คือค่าสัดส่วนคงที่ (proportionality constants) เทอม k_A จะมีค่าเป็นบวกเสมอ ส่วนเทอม k_B จะกลายเป็นลบ เมื่อใดก็ตามที่การมีอยู่ B ทำให้เกิดการลดในค่าของพารามิเตอร์ X

ถ้าทั้งองค์ประกอบ A และ B อยู่ในสารละลาย ค่าที่วัดได้ของ X หาได้โดย

$$X = X_A + X_B = k_A Q_A + k_B Q_B \quad (18.6)$$

ถ้าไม่มีองค์ประกอบ B การแยกจะไม่จำเป็นและค่าที่วัดได้ของ X จะให้โดย

$$X_0 = k_A(Q_A)_0 \quad (16.7)$$

ผลของความผิดพลาดจากการแยกมีค่าเท่ากับ $x - x_0$ เพราะฉะนั้น ความผิดพลาดสัมพัทธ์ที่เกิดจากการแยก จะแสดงได้โดย

$$E_r = \frac{X - X_0}{X} \quad (18.8)$$

รวมสมการ (18.6), (18.7) และ (18.8) เราจะได้

$$E_r = \frac{k_A Q_A + k_B Q_B - k_A (Q_A)_0}{k_A (Q_A)_0} \quad (18.9)$$

ให้ $Q_A = R_A(Q_A)_0$ และ $Q_B = R_B(Q_B)_0$ ในสมการ (18.9) เราจะได้

$$E_r = (R_A - 1) \frac{k_B (Q_B)_0}{k_A (Q_A)_0} R_B \quad (18.10)$$

เทอมแรกในสมการ (18.10) ให้ความผิดพลาดเนื่องมาจากการเอากลับคืนไม่สมบูรณ์ของ A ในขณะที่เทอมที่ 2 ให้ความผิดพลาดเนื่องมาจากการกำจัดออกไม่สมบูรณ์ของ B ในระหว่างกระบวนการแยก เพื่อที่จะลดค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์, (E_r) ค่า R_A และ R_B ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการแยกควรจะมีค่าเท่ากับ 1 และ 0 ตามลำดับ และอัตราส่วน k_B/k_A และ $(Q_B)_0/(Q_A)_0$ ซึ่งขึ้นอยู่กับธรรมชาติของการวัดและองค์ประกอบของตัวอย่าง ซึ่งควรจะมีค่าน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ โดยมากที่ 2 เทอมทางด้านขวามือของสมการที่ (18.10) จะหักล้างกันไป และไม่มี ความผิดพลาดหรือความผิดพลาดน้อยมากที่จะสังเกตได้ ดังนั้น วิธีของการแยกควรจะถูกตรวจสอบโดยการวิเคราะห์สารตัวอย่างในช่วงของความเข้มข้นที่กว้าง

ตัวอย่างที่ 18.1

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการชั่งน้ำหนักของ Mg โดยอาศัยหลักการตกตะกอนเป็น $MgNH_4PO_4$ ซึ่งทำการแยกตัวเป็น $Mg_2P_2O_7$ แล้วทำการชั่งน้ำหนัก Zn จะรบกวนเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแบบเดียวกัน ถ้าหากว่าทำการวิเคราะห์หา Mg ใน Mg-Zn อัลลอยด์โดยน้ำหนัก Zn/Mg คือ 1:2 และความผิดพลาดจากการที่มี Zn อยู่ไม่เกินกว่า 0.2% สมมติว่าการเอากลับคืนของ Mg เกิดอย่างสมบูรณ์

วิธีทำ

น้ำหนักของ $Mg_2P_2O_7$ และ $Zn_2P_2O_7$ จะสัมพันธ์กับปริมาณเริ่มต้นของโลหะเดียวกันใน

ตัวอย่าง โดยสมการ

$$W_{Mg_2P_2O_7} = \frac{Mg_2P_2O_7}{2Mg} (Q_{Mg}) = 4.579(Q_{Mg})_0$$

$$W_{Zn_2P_2O_7} = \frac{Zn_2P_2O_7}{2Zn} (Q_{Zn}) = 2.330(Q_{Zn})_0$$

(ในเทอมของเศษส่วน หมายถึง น้ำหนักอะตอมและน้ำหนักโมเลกุล) แทนค่าข้างบนลงในสมการ

ที่ (18.10) เราจะได้

$$E_r = (1.000 - 1) \frac{2.330}{4.579} \frac{1}{2} R_{Zn} \leq 0.0020$$

$$R_{Zn} \leq 0.0079$$

18.4. การแยกโดยการสกัด (Separation by Extraction)

การสกัดเป็นวิธีการแยกพื้นฐานวิธีหนึ่ง และอาศัยหลักการกระจายสารที่สมดุลของสารระหว่างของเหลว 2 ชนิดซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน ในกรณีทั่วไปของการแยกโดยการสกัด คือ การสกัดของสารละลายเอควิวสด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งไอออนของสารอนินทรีย์และสารประกอบอินทรีย์ที่มีขั้วที่พบมากในเอควิวสเฟส และสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วจะกระจายอยู่ในอินทรีย์เฟส ไอออนของสาร

อินทรีย์อาจจะทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่เหมาะสม ให้เป็นสารประกอบที่ไม่มีชีวิต และกระจายเข้าไปอยู่ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ ความหนาแน่นของเฟสทั้งสองควรแตกต่างกันเพื่อให้เกิดการแยกอย่างรวดเร็วหลังจากการผสม การสกัดจะใช้ประโยชน์โดยการใช้ตัวทำละลายที่มีความหนืดต่ำ ทำให้ผสมกับชั้นเอควิวสได้อย่างง่ายดาย

การสกัดจะมีความจำเพาะเจาะจงสูงในการแยกเอาสารออก ขึ้นกับพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น pH การเลือกตัวสกัด ความเข้มข้นของตัวสกัด อัตราการสกัด และอื่นๆ เป็นไปได้ที่จะทำการเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการแยกสารได้ทั้งปริมาณและความรวดเร็ว

18.4.1. การกระจายที่สมดุลและกฎของการกระจาย

(Distribution equilibrium and distribution law)

เมื่อสาร A เกิดการกระจายตัวระหว่างตัวทำละลายที่ 1 และ 2 ที่สภาวะสมดุล การแสดงโดยกฎของการกระจาย คือ

$$k_D = \frac{a_2}{a_1} \quad (18.11)$$

เมื่อ a_1 และ a_2 คือค่าแอกติวิตีของสารในเฟสที่ 1 และ 2

k_D สัมประสิทธิ์ของการกระจาย สำหรับระบบของตัวทำละลายที่กำหนด k_D จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น

สมการ (18.11) จะถูกต้องและยอมรับได้ เมื่อความสนใจในเฟสทั้งสองอยู่ในรูปแบบเดียวกัน ถ้าหากมีการแตกตัว การรวมตัวเป็นไดเมอร์ หรือ พอลิเมอร์ หรือ สารเชิงซ้อนของสารที่สนใจเกิดขึ้น อัตราส่วนการกระจาย, D จะถูกนำมาใช้แทนซ้ำได้โดย

$$D = \frac{C_2}{C_1} \quad (18.12)$$

เมื่อ C_1 และ C_2 คือความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A ในเฟสที่ 1 และ 2 (มากกว่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของสปีชีส์ที่กำหนด) ถ้าหากว่าหนึ่งในสองของตัวทำละลายคือน้ำ สมการ (18.12) จะเขียนด้วยความเข้มข้นในเอควิวสเป็นสัดส่วน และความเข้มข้นในตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวเลข อัตราส่วนการกระจายจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการทดลอง และในการแยกหลายๆ วิธี จะควบคุมค่านี้โดยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไข

สำหรับปริมาตรของตัวสกัดที่กำหนด การสกัดอย่างต่อเนื่องโดยการแบ่งปริมาตรตัวสกัดทีละน้อย จะมีประสิทธิภาพว่าการสกัดเพียงครั้งเดียว ด้วยปริมาตรของตัวสกัดทั้งหมด ถ้าในตอนตั้งต้นมีสาร A w_0 g ในตัวทำละลายที่ 1 ซึ่งมีปริมาตร V_1 mL และทำการสกัด A อย่างต่อเนื่องด้วย ตัวทำละลายที่ 2 ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับ V_1 แต่แบ่งออกเป็น n ส่วนเท่าๆ กัน หลังจากการสกัด n ครั้ง มีสาร A ยังคงเหลืออยู่ w_n ในชั้นที่ 1 ซึ่งสามารถแสดงได้โดยสมการ

$$w_n = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n w_0 \quad (18.13)$$

จากสมการ (18.13) จะใช้ในรูปแบบของ

$$f_n = \frac{w_n}{w_0} = \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n \quad (18.14)$$

เมื่อ f_n คือเศษส่วนของ A ที่ยังคงเหลืออยู่ในตัวทำละลาย A หลังจากการสกัด n ครั้ง จากสมการ (18.13) และ (18.14) คำนวณปริมาตรตัวสกัดที่แน่นอนให้ ประสิทธิภาพของการสกัดจะเพิ่มเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งของการสกัด, n และแต่ละครั้งด้วยปริมาตรเท่ากัน $V_2 = V/n$ (ตารางที่ 18.1)

ตัวอย่างที่ 18.2

อัตราส่วนการกระจาย (D) ของสาร A ระหว่างทอลูอินและน้ำคือ 4.70 ทำการสกัดสารละลายเอเคเวียสของสาร A จำนวน 100 mL ทำการสกัดด้วย

a) ทอลูอิน 120 mL หนึ่งครั้ง

b) ทอลูอิน 4 ครั้งๆ ละ 30 mL

จงคำนวณอัตราร้อยละของสาร A ซึ่งถูกสกัดในแต่ละกรณี

วิธีทำ a) จากสมการที่ (18.13) เราจะได้

$$W_1 = \left(\frac{100}{(470 \times 120) + 100} \right) W_0 = 0.1506W_0$$

ดังนั้น อัตราร้อยละของ A ที่ถูกสกัด มีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} \%E &= \left(\frac{W_0 - W_1}{W_0} \right) 100 \\ &= \left(\frac{1 - 0.1506}{1} \right) 100 \\ &= 84.9\% \end{aligned}$$

b) หลังจากการสกัด 4 ครั้ง เนื่องมาจากสมการ (18.13) เราจะได้

$$W_4 = \left(\frac{100}{(470 \times 30) + 100} \right)^4 W_0 = 0.0296W_0$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \%E &= \left(\frac{1 - 0.0296}{1} \right) 100 \\ &= 97.0\% \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 18.4

ถ้าอัตราส่วนการกระจายสำหรับสาร A คือ 9.0 จงหาว่าต้องใช้ไอเทอร์ครั้งละ 5.00 mL ก็ครั้ง เพื่อสกัดสาร A ให้ได้ 99.9% จากสารละลายเอเคเวียส 5.00 mL ซึ่งมีสาร A อยู่ 0.0400 g และน้ำหนักของสาร A ที่ถูกแยกออกไปในการสกัดแต่ละครั้ง?

วิธีทำ แทนค่าข้อมูลเหล่านี้ ลงในสมการ (18.14) เราจะได้

$$\begin{aligned} \frac{W_n}{W_0} &= \frac{100 - 99.9}{100} = \left(\frac{5.00}{9.0 \times 5.00 + 5.00} \right)^n \\ \frac{1}{1000} &= \left(\frac{1}{10} \right)^n \\ n &= 3 \end{aligned}$$

สำหรับ $n = 1$

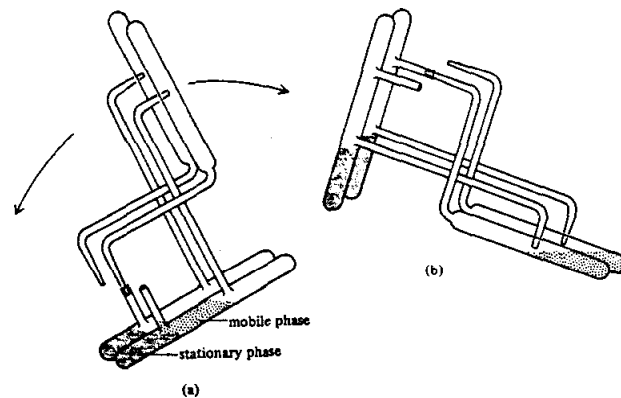
$$\begin{aligned} W_1 &= \left(\frac{5.00}{(9.0 \times 5.00) + 5.00} \right) W_0 \\ &= 0.100 w_0 \end{aligned}$$

ดังนั้น 90% ของสาร Aหนัก 0.3060 g จะถูกแยกออกไปจากการสกัดครั้งแรก ในทำนองเดียว

กัน พบว่า สาร A จะถูกแยกออกไป 0.0036 และ 0.00036 g จากการสกัดครั้งที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

18.4.2. วิธีการสกัดต่อเนื่องด้วยตัวทำละลายหลาย ๆ ครั้ง (Countercurrent extraction)

วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายหลาย ๆ ครั้งอย่างต่อเนื่องกันเรียก countercurrent extraction ซึ่งจะใช้สำหรับการแยกสารที่มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (หรืออัตราส่วนการกระจาย) คล้ายคลึงกัน เครื่องมือ “Craig” จะใช้สำหรับ ciuntercurrent extraction จะประกอบด้วย อนุกรมของหลอดแก้วที่ติดต่อกัน 0, 1, 2, ..., t ในลักษณะการจัดเรียงตัวให้ของเหลวที่เบากว่าถูกส่งผ่านจากแต่ละหลอดไปยังหลอดถัดไปในอนุกรม การสกัดจะเกิดขึ้นจำนวนมากอย่างต่อเนื่องในทุกๆ หลอดของเครื่องมือ



รูปที่ 18.1 แสดงเครื่องมือ Craig

กระบวนการสกัดอย่างต่อเนื่องที่จะดำเนินการไปดังนี้

ที่จุดเริ่มต้นของการสกัด หลอดทุกหลอดจะเติมด้วยตัวทำละลายที่หนักกว่าส่วนหนึ่ง (เช่น เอเคเวียสเพส, เฟสที่อยู่ก้น) ในขณะที่หลอดเบอร์ 0 บรรจุด้วยสารละลายเอเคเวียสของตัวอย่าง จากนั้นจะเติมตัวทำละลายที่เบากว่า (เพสอินทรีย์, เฟสที่เคลื่อนที่) ลงในหลอดที่ 0 และตัวทำละลายจะผสมกันและเปลี่ยนและปล่อยให้แยกชั้น เฟสชั้นบนในหลอดที่ 0 จะถูกถ่ายทอดไปยังหลอดที่ 1 ตัวทำละลายอินทรีย์ใหม่จะเติมเข้าไปในหลอดที่ 0 แล้วผสมให้เข้าสู่สมดุลอีกครั้งหนึ่งในที่ 2 หลอด จากนั้นชั้นบนในหลอดที่ 1 และ 0 จะถูกถ่ายผ่านไปมาหลอดที่ 2 และที่ 1 ตามลำดับในเวลาเดียวกัน ตัวทำละลายใหม่จะเติมเข้าไปในหลอดที่ 0 กระบวนการทั้งหมดจะเกิดซ้ำ และต่อ

ไปเรื่อยๆ เนื่องจาก เฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ถูกส่งผ่าน ตัวถูกละลายในตัวอย่างจะเคลื่อนที่ไปตามอนุกรมของหลอด ด้วยความเร็วต่างๆ กัน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนการกระจายของมัน (ตัวถูกละลายที่มีค่าอัตราส่วนการกระจายสูงกว่าจะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า) และดังนั้นสามารถแยกออกจากกันได้

การกระจายตัวของสารใน countercurrent extraction สามารถคำนวณได้ทางคณิตศาสตร์

ดังต่อไปนี้ สมมติว่า (เพื่อความสะดวก) ให้ตัวทำละลายทั้งสองมีค่าเท่ากัน $= V$

ให้ W แทนน้ำหนักของตัวถูกละลายในตัวอย่าง

t เป็นจำนวนของหลอด

n เป็นจำนวนครั้งในการส่งผ่าน

สำหรับการส่งผ่าน n ครั้ง จะต้องการอย่างน้อย $n+1$ หลอด

p แทนเศษส่วนของสารที่สนใจ ที่มีค่าอัตราส่วนการกระจาย D ในชั้นสารอินทรีย์

หลังจากสภาวะสมดุลในหลอดที่ 0 ($n = 0$)

q แทนเศษส่วนของสารที่สนใจในชั้นเอเคเวียส

ดังนั้น เราจะได้

$$D = \frac{(C_A)_0}{(C_A)_W} = \frac{pW/V}{qW/V} = \frac{p}{q} \quad (18.15)$$

$$p + q = 1 \quad (18.16)$$

รวมสมการที่ (18.15) และ (18.16) เราจะได้

$$p = \frac{D}{D+1} \quad (18.17)$$

$$q = \frac{1}{D+1} \quad (18.18)$$

ถ้า V_0 และ V_w เป็นปริมาตรของชั้นอินทรีย์และชั้นเอเคเวียสตามลำดับ ดังนั้น

$$P = \frac{D}{D + (V_0 / V_w)} \quad (18.19)$$

$$Q = \frac{1}{(V_0 / V_w) D + 1} \quad (18.20)$$

หลังจากการส่งผ่านชั้นอินทรีย์จากหลอดที่ 0 ไปยังหลอดที่ 1, การเติมตัวทำละลายอินทรีย์ใหม่ในหลอดที่ 0 และเกิดสมดุลใหม่ในหลอดที่ 0 และ 1 ($n = 1$) ดังนั้นในหลอดที่ 0 ชั้นอินทรีย์จะมีเศษส่วน p ของเศษส่วน q ในชั้นเอควิวสตอนเริ่มต้น นั่นคือ เศษส่วน pq และในชั้นเอควิวสจะมีเศษส่วน q ของเศษส่วน q ในตอนเริ่มต้น $= q^2$

ในหลอดที่ 1 ชั้นอินทรีย์จะมีเศษส่วน p^2 และชั้นเอควิวสจะมีเศษส่วน pq หลังจากการทำซ้ำและหยุดของกระบวนการ ($n = 2$) ในหลอดที่ 0 ชั้นอินทรีย์จะมีเศษส่วน $p \cdot q^2 = pq^2$ และชั้นเอควิวสจะมีเศษส่วน q^3 ในหลอดที่ 1 ชั้นอินทรีย์จะมีเศษส่วน $p(pq+pq) = 2p^2q$ และชั้นเอควิวสจะมีเศษส่วน $2pq^2$ ในขณะที่หลอดที่ 2 ชั้นอินทรีย์จะมีเศษส่วน p^3 และชั้นเอควิวสจะมีเศษส่วน p^2q

ในวิธีการที่เหมือนกัน เศษส่วนของตัวถูกละลายในทั้ง 2 เฟสของหลอดต่างๆ จะถูกคำนวณสำหรับ $n = 3$ และ $n = 4$ ดังแสดงในรูปที่ 18.2

| $r :$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------|--------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|
| $n = 0$ | $\frac{p}{q}$ | | | | |
| $n = 1$ | $\frac{pq}{q^2}$ | $\frac{p^2}{pq}$ | | | |
| $n = 2$ | $\frac{pq^2}{q^3}$ | $\frac{2p^2q}{2pq^2}$ | $\frac{p^3}{p^2q}$ | | |
| $n = 3$ | $\frac{pq^3}{q^4}$ | $\frac{3p^2q^2}{3pq^3}$ | $\frac{3p^3q}{3p^2q^2}$ | $\frac{p^4}{p^3q}$ | |
| $n = 4$ | $\frac{pq^4}{q^5}$ | $\frac{4p^2q^3}{4pq^4}$ | $\frac{6p^3q^2}{6p^2q^3}$ | $\frac{4p^4q}{4p^3q^2}$ | $\frac{p^5}{p^4q}$ |

รูปที่ 18.2 เศษส่วนของสารที่สนใจในหลอดต่างๆ ใน countercurrent extraction โดยใช้ตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากัน

เราจะสังเกตเห็นว่า สัมประสิทธิ์ตัวเลขของเศษส่วนในหลอดต่างๆ จะเหมือนกับที่ได้รับจากการกระจายของไบนอมิยัล $(p+q)^n$ หลังจากการส่งผ่าน n ครั้ง ประมาณว่ามีอยู่ในเฟสอินทรีและเฟสเอควียส จะมีค่าเท่ากัน $pf_{n,r}$ และ $qf_{n,r}$ ตามลำดับ เมื่อ $f_{n,r}$ คือสัดส่วนของตัวถูกละลายในหลอด r หลังจากการส่งผ่าน n ครั้ง

เศษส่วนของตัวถูกละลายในหลอดที่ r หลังจากการส่งผ่าน n ครั้งจะแสดงโดย

$$f_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} p^r q^{n-r} \quad (18.21)$$

เรารวมสมการที่ (18.17), (18.18), (18.21) เราจะได้

$$f_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} = \frac{D^r}{(D+1)^n} \quad (18.22)$$

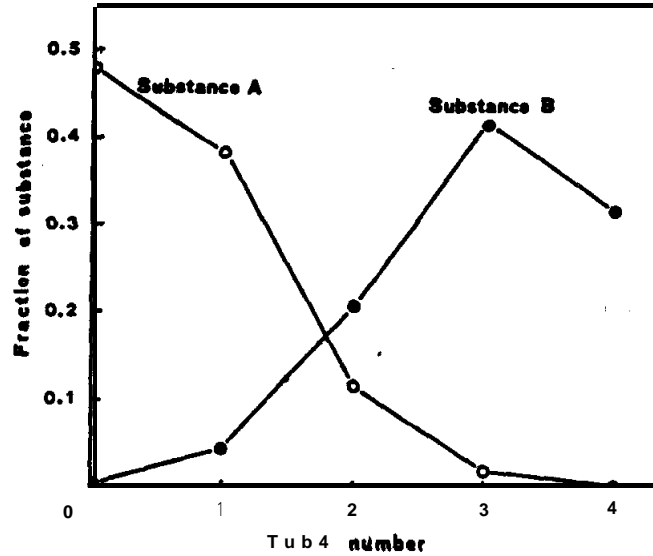
ตัวอย่างที่ 18.4

จงคำนวณหาเศษส่วนของสาร A และ B ที่ยังคงเหลืออยู่ในหลอด $r = 0, 1, 2, 3, 4$ ของ

เครื่องมือสกัดแบบ Craig หลังจากการสกัด 4 ครั้ง ($n = 4$) ค่าอัตราส่วนการกระจาย D_A และ D_B

คือ 0.2 และ 3 ตามลำดับ ให้พล็อตผลที่ได้ลงในกราฟ โดย f VS r สมมติว่าปริมาตรของเฟสทั้งสองในแต่ละหลอดมีค่าเท่ากัน

| หลอดเลขที่ | เศษส่วนของสาร A | เศษส่วนของสาร B |
|------------|---|---|
| 0 | $(f_{4,0})_A = \frac{4!}{0!(4-0)!} \frac{0.2^0}{(0.2+1)^4} = 0.482$ | $(f_{4,0})_B = \frac{4!}{0!(4-0)!} \frac{3^0}{(3+1)^4} = 0.004$ |
| 1 | $(f_{4,1})_A = \frac{4!}{1!(4-1)!} \frac{0.2^1}{(0.2+1)^4} = 0.386$ | $(f_{4,1})_B = \frac{4!}{1!(4-1)!} \frac{3^1}{(3+1)^4} = 0.047$ |
| 2 | $(f_{4,2})_A = \frac{4!}{2!(4-2)!} \frac{0.2^2}{(0.2+1)^4} = 0.116$ | $(f_{4,2})_B = \frac{4!}{2!(4-2)!} \frac{3^2}{(3+1)^4} = 0.211$ |
| 3 | $(f_{4,3})_A = \frac{4!}{3!(4-3)!} \frac{0.2^3}{(0.2+1)^4} = 0.015$ | $(f_{4,3})_B = \frac{4!}{3!(4-3)!} \frac{3^3}{(3+1)^4} = 0.422$ |
| 4 | $(f_{4,4})_A = \frac{4!}{4!(4-4)!} \frac{0.2^4}{(0.2+1)^4} = 0.001$ | $(f_{4,4})_B = \frac{4!}{4!(4-4)!} \frac{3^4}{(3+1)^4} = 0.316$ |



รูปที่ 18.3 เศษส่วนของสาร A และ B ในหลอดต่างๆ

จะเห็นได้ว่า สาร B จะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าสาร A หลอดที่ 0 และ 4 จะประกอบด้วย สาร A และ B เกือบจะบริสุทธิ์ ตามลำดับ จะสังเกตว่าเศษส่วนจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นในหลอดที่อยู่ตรงกลาง ถ้าจำนวนหลอดและการส่งผ่านเพิ่ม การแยกจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ในทางปฏิบัติ ส่วนมากจะใช้เครื่องมือ Craig ที่ประกอบด้วยหลอดจำนวน 600-1000 หลอด

สมการที่ (18.21) และ (18.22) ไม่สะดวกเมื่อ n และ r มีค่ามาก ถ้าหาก $n > 25$ การกระจายแบบโปโนเมียลเคอร์พของเศษส่วน f จะสัมพันธ์กับจำนวนของหลอด มีเคอร์พของการกระจายแบบปกติ ในกรณีเช่นนี้ เราสามารถที่จะใช้สมการ

$$f_{n,r} = \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} e^{-\frac{(r_{\max}-r)^2}{2npq}} \quad (18.23)$$

เมื่อ r_{\max} คือจำนวนชุดของหลอดที่มีความเข้มข้นสูงสุดของสาร จะแสดงได้โดย

$$r_{\max} = np = \frac{nD}{D+1} \quad (18.24)$$

สำหรับ $r = r_{\max}$ สมการ (18.23) จะได้

$$f_{n,r} = 1/\sqrt{2\pi npq} \quad (18.25)$$

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการกระจายแบบไวโนเมียล มีค่าเท่ากับ

$$\sigma = \sqrt{npq} = \sqrt{nD/(D+1)} \quad (18.26)$$

และยังสามารถมองเห็นโดยการเปรียบเทียบสมการ (4.1) และ (18.23) การรวมสมการ (18.17), (18.18), (18.23) เราจะได้

$$f_{n,r} = \frac{D+1}{\sqrt{2\pi nD}} e^{-(r_{\max}-r)^2(D+1)^2/2nD} \quad (18.27)$$

ประโยชน์ของการใช้สมการนี้และตารางค่าสถิติ เราสามารถจะคำนวณเศษส่วนทั้งหมดของสารในท่ามกลางหลอดที่เลือกของเครื่องมือ Craig

ตัวอย่างที่ 18.5

ในการแยกโดยการสกัดอย่างต่อเนื่องแบบ countercurrent ของสาร A, B และ C ที่มีค่าอัตราส่วนการกระจาย 0.75, 0.95 และ 1.70 ตามลำดับ ถ้ามีระหว่างหลอดที่เท่าไรซึ่งจะพบสารแต่ละตัว 95% หลังจากการส่งผ่าน 500 ครั้ง สมมุติว่าปริมาตรของทั้งสองเฟสในแต่ละหลอดมีค่าเท่ากัน

วิธีทำ ใช้สมการ (18.19) เราพบว่าสำหรับสารแต่ละตัวในหลอดที่มีเศษส่วนมากที่สุด

$$\begin{aligned} (r_{\max})_A &= \frac{500 \times 0.75}{0.75 + 1} \approx 214 \\ (r_{\max})_B &= \frac{500 \times 0.95}{0.95 + 1} \approx 244 \\ (r_{\max})_C &= \frac{500 \times 1.70}{1.70 + 1} \approx 315 \end{aligned}$$

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสำหรับการกระจายแต่ละครั้ง จะคำนวณได้โดยสมการ (18.20) คือ

$$\begin{aligned}\sigma_A &= \frac{\sqrt{dsooxo.75}}{0.75 + 1} \approx \dots \\ \sigma_B &= \frac{\sqrt{500x0.95}}{0.95 + 1} \approx 11.2 \\ \sigma_C &= \frac{\sqrt{500x 1.70}}{1.70 + 1} \approx 10.8\end{aligned}$$

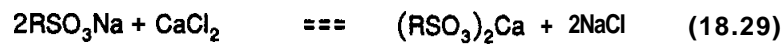
95% ของพื้นที่ภายใต้เคอร์พของการกระจายแบบปกติ จะอยู่ระหว่างค่า $\mu - 1.96\sigma$ และ $\mu + 1.96\sigma$ (รูปที่ 18.3) ดังนั้น 95% ของสารแต่ละตัวจะอยู่ระหว่างหลอด

18.5. การแยกโดยการแลกเปลี่ยนไอออน (Separation by Ion-Exchange)

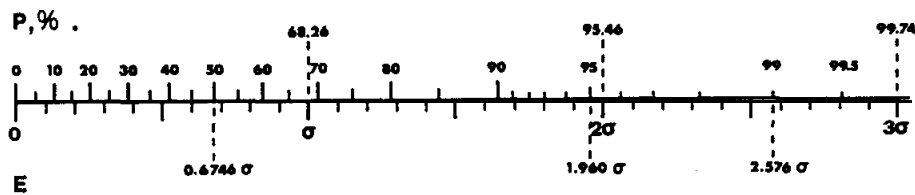
การแยกโดยการแลกเปลี่ยนไอออนจะอาศัยการแลกเปลี่ยนอย่างผันกลับได้ของไอออนระหว่างเฟสของเหลวภายนอกและเฟสของแข็งไอออนิก (ตัวแลกเปลี่ยนไอออน) จากสารที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน ส่วนใหญ่จะเป็นไอ สารแลกเปลี่ยนไอออนสังเคราะห์ที่เรียกว่า ion exchange resin

เรซินที่ใช้มักจะเป็นการประกอบโพลีเมอร์อินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (โดยปกติจะเป็นโพลีเมอร์ของสไตรีนและไดไวนิลเบนซีน) ไม่ละลายในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์โดยทั่วไป จะมีกลุ่มฟังก์ชันที่สามารถแตกตัวได้เป็นไอออนถาวรที่เกาะอยู่กับลูกโซ่ของโพลีเมอร์ บวกกับไอออนที่ผิวหน้าในเฟสที่เป็นของเหลวที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนอย่างผันกลับได้ด้วยไอออนที่มีประจุเหมือนกัน

เรซินสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน จะแบ่งออกเป็น ชนิดแคทไอออนและแอนไอออน ขึ้นอยู่กับชนิดของกลุ่มที่แตกตัวได้ โดยอาศัยฐานของความแรงของกลุ่มที่แตกตัวได้ (นั่นคือองศาของการแตกตัว) เรซินสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน จะแบ่งออกเป็น เรซินชนิดกรดแก่, กรดอ่อน, เบสแก่ และ เบสอ่อน ตัวอย่างทั่วไปของตัวแลกเปลี่ยนไอออน เช่น



(R แทนส่วนที่ไม่เกิดการแลกเปลี่ยนของโมเลกุลพอลิเมอร์ของเรซิน)



รูปที่ 18.3 โอกาสที่เกิดความผิดพลาดในการวัดหนึ่งครั้งของการกระจายแบบปกติ

ถ้าเป็นสาร A ($214 - 1.96 \times 11.1$) ถึง ($214 + 1.96 \times 11.1$) นั่นคือ 192-236

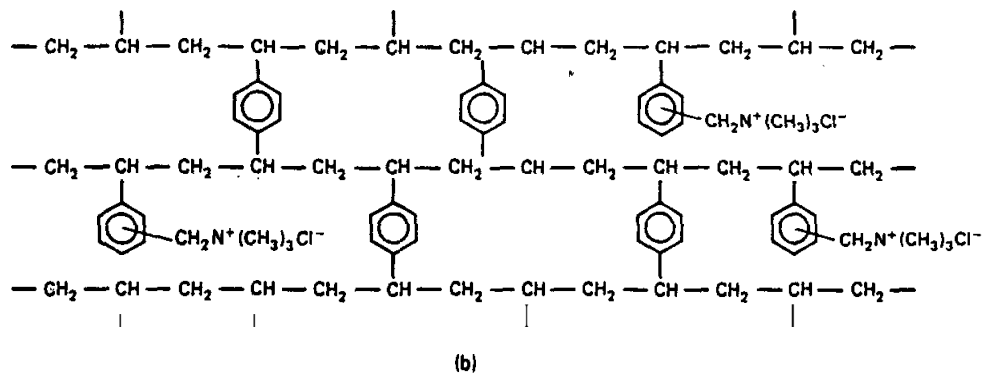
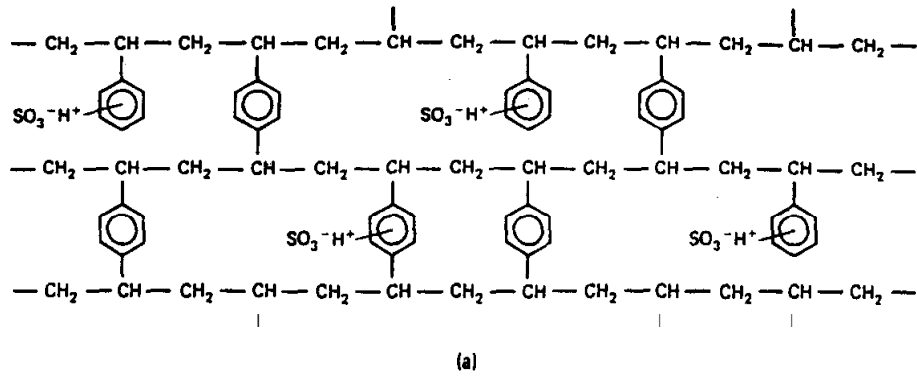
ถ้าเป็นสาร B ($244 - 1.96 \times 11.2$) ถึง ($244 + 1.96 \times 11.2$) นั่นคือ 224-266

ถ้าเป็นสาร C ($315 - 1.96 \times 10.8$) ถึง ($315 + 1.96 \times 10.8$) นั่นคือ 294-336

18.5.1. สมบัติเฉพาะของเรซิน (Characteristic properties of resin)

ความจุของการแลกเปลี่ยนของเรซิน คือ จำนวนมิลลิมูลของ H^+ หรือ OH^- ต่อหน่วยน้ำหนักของเรซินแห้ง (meq/g) (หรือต่อปริมาตรของเรซินที่พองตัวด้วยของเหลว, meq/mL) ซึ่งสามารถถูกดูดซับโดยตัวแลกเปลี่ยนไอออน

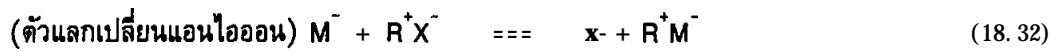
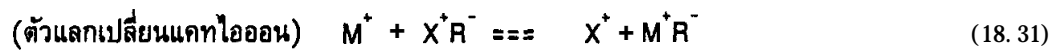
การเลือกเฉพาะ Selectivity ของเรซิน หมายถึง ความชอบของเรซินที่มีต่อไอออนที่สนใจมากกว่าไอออนอื่น, ค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกเฉพาะ (selectivity coefficient) มีค่าเท่ากับค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาของการแลกเปลี่ยนไอออน ยกตัวอย่างเช่น การหาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนต่อไปนี้



รูปที่ 18.4 โครงสร้างทางเคมีของ สไตรีน ไดไวนิลเบนซีน (ตัวแลกเปลี่ยนไอออน)

(a) ตัวแลกเปลี่ยนแคทไอออนชนิดแรง

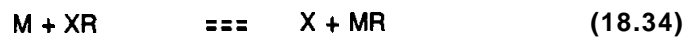
(b) ตัวแลกเปลี่ยนแอนไอออนชนิดแรง

ค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกเฉพาะ k จะแสดงได้โดย

$$K_X^M = \frac{[X][MR]}{[M][XR]} = \frac{[X][M]_I}{[M][X]_I} \quad (18.33)$$

เมื่อ $[X]$ และ $[M]$ แทนความเข้มข้นของไอออนที่มีประจุเหมือนกันในสารละลาย (meq/mL) และ $[XR]$ หรือ $[X]$, และ $[MR]$ หรือ $[M]$, แทนความเข้มข้นของมันในเรซิน (meq/g) (เพื่อความสะดวกจะไม่แสดงประจุ) ค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกเฉพาะจะมีค่าคงที่ถ้าหากว่าใช้ค่าแอกติวิตี

การกระจายของไอออนระหว่างเรซินและสารละลาย จะอธิบายโดยสัมประสิทธิ์ของการกระจาย K_D สำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโดยทั่วไป



ค่าความเข้มข้นของ M มีค่าค่อนข้างน้อย เพื่อว่าปริมาณของ M ไม่มากกว่า 5% ของความจุของการแลกเปลี่ยนของเรซิน ที่สภาวะสมดุล เราจะได้

$$K_D = \frac{[MR]}{[M]}$$

$$= \frac{\text{จำนวนไอออนต่อกรัมของเรซินแห่ง}}{\text{จำนวนไอออนต่อมิลลิลิตรของสารละลาย}}$$

หากว่าธาตุไม่อยู่ในรูปแบบเดียวกันในเรซินและในสารละลาย จะใช้ค่าอัตราส่วนการกระจาย, D การใช้เรซินอาจจะบรรจุอยู่ในคอลัมน์ หรือใช้ในลักษณะเป็นแบบ

ตัวอย่างที่ 18.6

คอลัมน์บรรจุด้วย ตัวแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดแก่ในรูป H^+ หนัก 0.500 g ผ่านสารละลาย NaCl 0.100 M ไปในคอลัมน์ จนกระทั่งสารละลายที่ออกมาเป็นกลาง นำสารละลายที่ได้ทั้งหมด โทเทรตกับ NaOH เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 15.20 mL

นำสารละลาย NaCl เข้มข้น 1.00×10^{-3} M จำนวน 100 mL มาปล่อยให้อยู่ในสมดุลกับ เรซินชนิดเดิม จำนวน 0.50 g และจากการวิเคราะห์พบว่าความเข้มข้นของโซเดียมในส่วนที่เป็นสารละลาย มีค่าเท่ากับ 2.20×10^{-4} M จงคำนวณ

ก) ความจุของการแลกเปลี่ยนของเรซิน

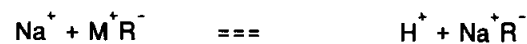
ข) สัมประสิทธิ์ของการเลือกจำเพาะ, ของเรซิน

ค) สัมประสิทธิ์ของการกระจายตัวของโซเดียม

(ความเข้มข้นแสดงในหน่วย meq/g สำหรับเรซิน และ meq/L สำหรับสารละลาย)

วิธีทำ

ก) เมื่อผ่านสารละลาย NaCl เข้าไปในคอลัมน์ จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้



เนื่องจากสารละลายสุดท้ายเป็นสภาพเป็นกลาง จะสรุปได้ว่า ผลรวมของ H^+ ในเรซินจะถูกแทนที่ โดย Na^+ ไอออน ดังนั้น เราจะได้

$$\begin{aligned} \text{ความจุของการแลกเปลี่ยน} &= \text{meq ของ } H^+ / \text{น้ำหนักของเรซินในหน่วย g} \\ &= (17.50 \text{ mL} \times 0.0500 \text{ meq/mL}) / 0.500 \text{ g} \\ &= 1.75 \text{ meq/g} \end{aligned}$$

ข) สัมประสิทธิ์ของการเลือกจำเพาะ มีค่าเท่ากับ

$$K_H^{Na} = \frac{[H^+][Na^+]_r}{[Na^+][H^+]_r} \quad (13.35)$$

เราจะได้

$$[\text{Na}^+] = 2.20 \times 10^{-4} \text{ meq/mL}$$

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+]_r &= [\text{meq Na}^+ \text{ ทั้งหมด} - \text{meq Na}^+ \text{ ในสารละลาย}]/\text{g ของเรซิน} \\ &= [(100 \text{ mL} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ meq/L}) - (100 \text{ mL} \times 2.20 \times 10^{-4} \text{ meq/mL})]/0.150 \text{ g} \\ &= 0.52 \text{ meq/g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{Na}^+]_{\text{เริ่มต้น}} - [\text{Na}^+]_{\text{สุดท้าย}} \\ &= (1.00 \times 10^{-3} - 2.20 \times 10^{-4}) \text{ meq/mL} \\ &= 7.80 \times 10^{-4} \text{ meq/mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_r &= (\text{meq H}^+ \text{ ทั้งหมด} - \text{meq Na}^+ \text{ ในสารละลาย})/\text{g ของเรซิน} \\ &= [(0.150 \times 1.75) \text{ meq} - (100 \text{ mL} \times 7.80 \times 10^{-4} \text{ meq/mL})]/0.150 \text{ g} \\ &= 1.23 \text{ meq/g} \end{aligned}$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการ (13.35) เราจะได้

ค) สัมประสิทธิ์การกระจาย มีค่าเท่ากับ

$$K_D = \frac{0.52}{(2.2 \times 10^{-4})} = 2.36 \times 10^{-3}$$

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

- 18.1. ค่า K_D จะมีค่าต่ำสุดได้เท่าใด เพื่อที่จะสามารถสกัดตัวถูกละลายได้ 99.9% ออกจากตัวอย่างน้ำ จำนวน 50.0 mL จำนวน 5 ครั้งติดต่อกันด้วยอีเทอร์ครั้งละ 50.0 mL

ตอบ $K_D = 3$

- 18.2. ถ้าทำการสกัดสารละลายชนิดหนึ่งด้วยอีเทอร์ 5 ครั้งๆละ 100 mL จะสามารถสกัดตัวถูกละลาย ออกจากสารละลายเอเคเวียสได้ 90% ถามว่าถ้าทำการสกัดในทำนองเดียวกัน 10 ครั้ง ตัวถูกละลายจะถูกสกัดออกไปได้เท่าไร

ตอบ 99%

- 18.3. หลังจากทำการสกัดตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในน้ำด้วยเฮกเซน ปริมาณของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทั้งสองมีค่า 3.58 μmol ในเฮกเซนและ 1.09 μmol ในน้ำ จงคำนวณสัมประสิทธิ์การกระจายของตัวถูกละลาย

ตอบ 8.21

- 18.4. สัมประสิทธิ์การกระจายมีค่าเท่ากับ 8.5 จงคำนวณหาเศษส่วนที่ยังคงเหลืออยู่ในเฟสเอเคเวียส ปริมาณ 50.0 mL หลังจากการสกัด 1, 2 และ 3 ครั้งต่อเนื่องกันด้วยทอลูอิน 10.0 mL

ตอบ 1 ครั้ง = 0.37, 2 ครั้ง = 0.14, 3 ครั้ง = 0.051

- 18.5. ถ้าหาค่าตัวถูกละลายมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวระหว่างน้ำและคลอโรฟอร์มเท่ากับ 8.8 จงหา ปริมาตรของคลอโรฟอร์มที่ต้องการใช้ในการสกัด 1 ครั้งเพื่อให้ได้เศษส่วนของตัวถูกละลายที่ยังคงเหลืออยู่ในน้ำ 25.0 mL เท่ากับเศษส่วนที่ยังคงเหลือหลังจากการสกัด 3 ครั้งติดต่อกันด้วยคลอโรฟอร์ม 10.0 mL

ตอบ 260 mL

18.6. จงคำนวณหาปริมาตรของคลอโรฟอร์มที่ต้องการใช้เพื่อสกัดเอาตัวถูกละลายออก 99% จากน้ำ 50.0 mL ในการสกัดเพียง 1 ครั้งสำหรับค่า K_D ต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ก) 50

ข) 25

ค) 10

ง) 5.0

ตอบ ก) 99 mL ข) 198 mL ค) 495 mL ง) 990 mL

18.7. ค่า K_D จะมีค่าได้น้อยที่สุดเท่าใดที่จะยอมให้ตัวถูกละลายออกจากน้ำ 25.0 mL ไปได้ 99.8 % ด้วยจำนวนครั้งของการสกัดอย่างต่อเนื่องด้วยตัวทำละลายอินทรีย์จำนวน 10.0 mL ดังนี้

ก) 1 ข) 2 ค) 4 ง) 10

ตอบ ก) 1.25×10^3 ข) 53.4 ค) 9.32 ง) 2.15

18.8. สารตัวอย่างชนิดหนึ่งประกอบด้วย NaOH, NaHCO_3 และสารที่ไม่แตกตัวนำมาละลายและเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตร 100.00 mL แบ่งสารละลายของสารตัวอย่างมา 25.0 mL ใส่ลงในคอลัมน์แลกเปลี่ยนแอนไอออน (anion-exchange resin) ที่อยู่ในรูปคลอไรด์ แล้วทำการชะล้างออกด้วยน้ำกลั่น สารละลายที่ได้ทำการไทเทรตด้วย HCl เข้มข้น 0.01522 M จำนวน 12.86 mL โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ จากนั้นนำสารละลายของสารตัวอย่างมาอีก 25.00 mL ทำการไทเทรตกับ HCl เข้มข้น 0.01522 M จำนวน 16.47 mL โดยใช้อินดิเคเตอร์ตัวเดียวกัน จงคำนวณหาร้อยละของ NaOH และ Na_2CO_3 ในสารตัวอย่าง

ตอบ NaOH 2.15 % และ Na_2CO_3 20.25 %
